

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

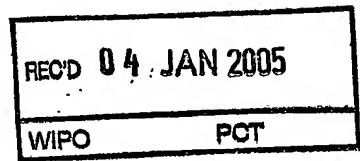
11.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-380369
[ST. 10/C]: [JP2003-380369]



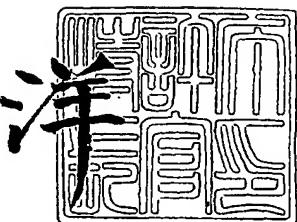
出願人
Applicant(s): 関西ペイント株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月16日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 11200
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
【氏名】 会社内
大西 和彦
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
【氏名】 会社内
藤林 俊生
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
【氏名】 会社内
野浦 公介
【特許出願人】
【識別番号】 000001409
【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
【代表者】 世羅 勝也
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000550
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなることを特徴とする塗料。

【請求項 2】

針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である請求項 1 に記載の塗料。

【請求項 3】

針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる 3 方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である請求項 1 又は 2 に記載の塗料。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の塗料を、基材表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする撥水性塗膜形成方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の撥水性塗膜形成方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有することを特徴とする撥水性塗装物品。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗料、その塗料を用いた撥水性塗膜形成方法及びその撥水性塗装物品

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなる塗料及びその塗料を使用した撥水性塗膜形成方法及びその撥水性塗装部品に関し、その塗膜は特に撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止、耐候性、耐水性等に優れた効果を發揮する。

【背景技術】

【0002】

従来、部材表面に撥水性組成物を被覆することにより防汚性、防曇性、着氷防止などの性能に優れた撥水部材を得ることが行われている。

【0003】

この様な撥水性組成物としては、フルオロアルキル基含有重合体、シリコン含有重合体などの重合体に平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒状物を配合してなる撥水被膜形成可能な組成物が周知である（特許文献1、2、3参照）。

【0004】

また、電着可能な樹脂とウイスカを含有してなる表面処理液（特許文献4）、纖維径が $0.2\sim2\text{ }\mu\text{m}$ で纖維長が $2\sim50\text{ }\mu\text{m}$ の微細な纖維形状を有するウイスカを含有してなる硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物（特許文献5）が周知である。

【0005】

更に、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体、ポリカーボネート樹脂、テトラポット状酸化亜鉛ウイスカからなるポリカーボネート樹脂が周知である（特許文献6）。

【0006】

【特許文献1】特開平2-8284号公報

【0007】

【特許文献2】特開平2-8285号公報

【特許文献3】特開平2-8263号公報

【特許文献4】特開平14-275393号公報

【特許文献5】特開平12-248181号公報

【特許文献6】特開平5-156170号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1、2及び3に記載の組成物は、フルオロアルキル基含有重合体、シリコン含有重合体などの重合体による被膜単独では、十分な撥水性が得られないので特に疎水シリカなどの微粒子の粒状物を配合することにより、撥水性の改良をおこなったものである。

【0009】

しかしながら、この様な微粒子の粒状物を多量に配合すると塗膜表面の凹凸が大きくなり撥水性が低下し、一方配合量が少ないと十分な撥水性が得られないといった欠点があった。

【0010】

特許文献4には表面処理液としてウイスカを含有するものが記載されているが、このものは単に電着可能なポリイミド系などの水性液体中に有機化合物で被覆されていないウイスカを配合することにより被膜に耐久性、耐磨耗性などの性能を付与させるために配合したものであって、この様なウイスカでは、被膜に撥水性を付与させることができないこと、撥水性の効果を十分に発揮させるためには配合量を多くする必要がありそのためには被膜の加工性などが低下し、撥水性と加工性の両者の性能を満足させることができない。

【0011】

特許文献5に配合されるウイスカは、特定割合で配合されるが、その配合割合が少ないと硬化フルオロポリエーテル系ゴム被膜の硬度及び引裂き強度が低下し、一方配合量が多くなると粘度上昇、伸び率低下、及び引張り強度が低下し、両者の性能バランスをとることは難しい。

【0012】

特許文献6にはテトラポット状酸化亜鉛ウイスカを含有するポリカーボネート樹脂組成物が記載されているが、該ウイスカはポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体の耐衝撃性及び寸法精度の改良（具体的には射出成型を行った場合これらの性能の改良）を行うために配合されるものであって、該文献に記載のウイスカを配合しても撥水性を付与させることができない。

【0013】

本発明は、特に塗膜の加工性、機械的性質を低下させないで塗膜表面に撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などが付与できる塗料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明に係わる塗料は、シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなることを特徴とする。

本発明に係わる塗料は、針状単結晶体無機物粉体が、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体である。

本発明に係わる塗料は、針状単結晶体無機物粉体が、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である。

【0015】

本発明に係わる撥水性塗膜形成方法は、上記の塗料を、基材表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする。

本発明に係わる撥水性塗装物品は、上記した撥水性塗膜形成方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明塗料は、特に、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である針状単結晶体無機物粉体を使用することにより、その粉体の配置に影響なく（単なる繊維状では、塗膜の横方向（厚さ（縦）方向と逆方向）塗膜表面に針状部が突出するので撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果を有効に発揮する。

【0017】

また、塗料の樹脂成分として、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂などの極性の低い樹脂を使用しているので、針状単結晶体無機物粉体に対して濡れ易く、被覆保持性に優れる。

【0018】

更に、使用する樹脂自体の撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止が優れるので、針状単結晶体無機物粉体の撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果と相俟って更に撥水性、防汚性、防曇性、着氷防止などの効果が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明塗料で使用される針状単結晶体無機物粉体は、繊維状のものや核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状のものが使用できる。繊維状の針状単結晶体無機物粉体としては、例えば、繊維径が平均 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは平均 $0.05 \sim 8 \mu\text{m}$ で短纖維長が平均 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは平均 $2 \sim 80 \mu\text{m}$ の微細な繊維形状のものが挙げられる。繊維径が平均 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では、十分な撥水性が得られず、また作業上問題があり、一方平均 $10 \mu\text{m}$ を越えると、十分な撥水性を発揮するためには配合量が多くなり実用的でない。短纖維長が平均 $1 \mu\text{m}$ 未満では、十分な撥水性が得られず、また作業上問題があり、一方平均 $100 \mu\text{m}$ を越えると、先端部分への塗料被覆膜厚が薄くなりやすいので十分な撥水性などの効果を発揮することができないこと、先端部の

耐水性、耐候性、耐薬品性などの性能が低下する。

この微細な纖維形状を有する針状単結晶体無機物粉体としてはクロム、銅、鉄、ニッケル等の金属系の針状単結晶体無機物粉体、炭化珪素、黒鉛、窒化珪素等の無機非酸化物系針状単結晶体無機物粉体、及びアルミナ、チタン酸カリウム、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウム、酸化亜鉛等の無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体等、特に限定されるものではないが、撥水性、加工性の面で無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体が好ましい。

また、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状の針状単結晶体無機物粉体としては、核部とこの核部から異なる4方向に伸びた針状結晶部からなるテトラポット状針状単結晶体無機物粉体が好ましい。

この微細なテトラポット形状を有する針状単結晶体無機物粉体としてはクロム、銅、鉄、ニッケル等の金属系の針状単結晶体無機物粉体、炭化珪素、黒鉛、窒化珪素等の無機非酸化物系針状単結晶体無機物粉体、及びアルミナ、チタン酸カリウム、ウォラストナイト、ホウ酸アルミニウム、酸化亜鉛等の無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体等、特に限定されるものではないが、撥水性、加工性の面で無機酸化物系針状単結晶体無機物粉体が好ましい。

【0020】

また、そのテトラポット状針状単結晶体無機物粉体の大きさは特に制限はないが、該針状結晶部の基部の径が $0.01\text{~}100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\text{~}80\mu\text{m}$ で基部から先端までの長さが $1\text{~}200\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\text{~}150\mu\text{m}$ である。一般的に該針状結晶部の基部の径が $0.01\mu\text{m}$ 未満になると樹脂被覆中に変形し易くなり、また $100\mu\text{m}$ を越えると基部を占める割合が多くなり逆に針状部を占める割合が少なくなるので十分な撥水性効果が得られない。基部から先端までの長さが $1\mu\text{m}$ 未満になると十分な撥水性効果が得られない、一方 $200\mu\text{m}$ を越えると樹脂被覆中に変形しやすいうこと、先端部と基部との樹脂被覆の膜厚が不均一となりやすく、十分な撥水効果が得られない。

【0021】

本発明塗料において、上記した針状単結晶体無機物粉体が配合される元塗料（単に「元塗料」と呼ぶ。）としては、シリコン系樹脂塗料、フッ素系樹脂塗料、及びこれらの組合わせた塗料が使用される。

【0022】

元塗料としては、それ自体液状である100%液状樹脂、それ自体固体状の樹脂を液体溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈固体樹脂、それ自体液状樹脂を液状溶媒に溶解もしくは分散させてなる希釈液状樹脂などを樹脂成分とする元塗料が使用できる。

【0023】

また、元塗料で使用される樹脂は、未硬化性樹脂、硬化性樹脂のいずれの樹脂でも使用することができる。

上記したシリコン系樹脂としては、従来から公知の無機質シリコン系樹脂、例えば、アルカリ型シリケート樹脂、アルキルシリケート樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂には硬化剤として、硬化触媒として、従来から公知の酸性触媒、塩基性触媒、及び塩が使用できる。

また、上記した無機質シリコン系樹脂以外に有機シリコン系樹脂が使用できる。

元塗料で使用される有機シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂としては、下記のものが好適なものとして挙げることができる。

なお、本明細書において、（共）重合体は、重合体又は共重合体を意味する。

【0024】

(1) シリコン系樹脂

(1) シリコン含有重合性不飽和单量体(a)と必要に応じて該单量体と共に可能なその他の不飽和单量体(b)との(共)重合体(具体的には、特開平2-8263号公報で使用される(共)重合体参照)。

【0025】

シリコン含有重合成不飽和单量体(a)；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエト

キシシラン、 γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシランが挙げられる。

【0026】

その他の不飽和单量体（b）：メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、アクリル酸デシル等の（メタ）アクリル酸の炭素原子数1～24個のアルキル又はシクロアルキルエスチル；アクリル酸、メタクリル酸：ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のC2～4ヒドロキシアルキルエスチル；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブロトキシメチルアクリルアミド等の官能性（メタ）アクリルアミド；グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリルアミド、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有ビニル单量体；スチレン、ビニルトルエン、プロピオン酸ビニル、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ペオバモノマー（シェル化学製品）等のビニル单量体などが挙げられる。

【0027】

（共）重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。

（2）ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（c）と片末端ラジカル重合性ポリシロキサン（d）、及び必要に応じて（c）成分及び（d）以外のラジカル重合性单量体（e）を共重合してなるグラフト共重合体（具体的には、特開平12-136221号公報で使用されるグラフト共重合体参照）。

【0028】

硬化性基含有アクリル系（共）重合体（c）：水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）とイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）を反応させることによって得ることができる。

【0029】

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）は、その構成成分として少なくとも水酸基含有单量体と（メタ）アクリル酸エスチル類とから構成されるものであれば特に限定されるものではない。硬化性基とは、グラフト共重合体を硬化剤と反応させて硬化塗膜等を形成するために用いられる基であって、明細書の後で説明される。水酸基含有单量体の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、又はこれらの ϵ -カプロラクトン付加物、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、若しくはシトラコン酸のような α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエスチル類、前記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と ϵ -カプロラクトンとの付加物、又は、前記の α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸とブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、分岐状モノカルボン酸のグリシジルエスチル（カージュラE；シェル化学株式会社製）のようなエポキシ化合物との付加物、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。

【0030】

また、（メタ）アクリル酸エスチル類の具体例としては、上記したその他の不飽和单

量体（b）と同様のものを挙げることができる。

【0031】

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）の水酸基価は、5～250であることが好ましく、10～200であることがより好ましく、20～150であることが更に好ましい。水酸基価が5未満であると、イソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）の導入量が著しく少なくなりグラフト点が減少するため、グラフト共重合時に反応混合物が濁り、経時的に二層分離することがある。一方、水酸基価が250を越えると後述の片末端ラジカル重合性ポリシロキサン（B）との相溶性が悪化し、グラフト共重合が進行しなくなる場合がある。前記水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）は酸価を有していることもできる。

【0032】

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）の数平均分子量は3,000～30,000であることが好ましく、5,000～20,000であることがより好ましい。数平均分子量が3,000未満であると、耐候性、耐薬品性が低下することがある。一方、数平均分子量が30,000を越えると重合時にゲル化する危険がある。

【0033】

イソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）は、イソシアネート基とラジカル重合性を有する部分とを含むものであれば特に限定されるものではないが、好適なイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）としては、例えば、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、又はm-若しくはp-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートの1種又は2種以上を用いるのが好ましい。

【0034】

前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）と前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）とから前記のラジカル重合性アクリル系重合体（A）を調製する反応では、前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）を、前記の水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）の水酸基1当量あたり、好ましくは0.001モル以上0.1モル未満の量、より好ましくは0.01モル以上0.08モル未満の量で反応させる。このイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）が0.001モル未満であるとグラフト共重合が困難となり、反応混合物が濁り、経時に二層分離することがあり好ましくない。また、0.1モル以上であるとグラフト共重合の際にゲル化が起こりやすくなり好ましくない。また、水酸基を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A-1）とイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（A-2）の反応は、無触媒下あるいは触媒存在下、室温～80摄氏度で行うことができる。

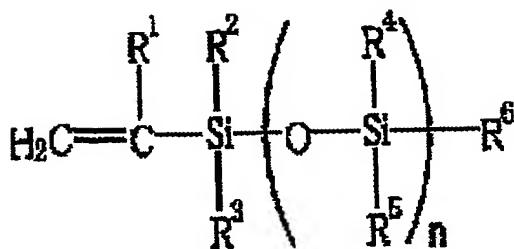
こうして得られた前記のラジカル重合性アクリル系重合体（A）は、使用する成分全量に対して2～66重量%、好ましくは5～50重量%の範囲で用いられる。2重量%未満とすると塗膜としたときの水滴滑り性、撥水性及び耐汚染性が低下することがあり、66重量%を越えるとグラフト共重合時にゲル化することがある。

片末端ラジカル重合性ポリシロキサン（d）：一般式（1）で示される单量体を用いることができる。

一般式1

【0035】

【化1】



[0036]

(式中、R₁は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は互いに同一でも異なっていてもよい水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、nは2以上の整数である。)

前記一般式(1)中のR1は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基である。本明細書において炭素数1～10の炭化水素基とは、例えば、炭素数1～10のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基)、炭素数6～10のアリール基(例えばフェニル基)、又は炭素数3～10のシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)を挙げることができる。R1は、好ましくは水素原子、メチル基である。また、前記一般式(1)中のR2、R3、R4、R5、R6は互いに同一でも異なっていてもよい。R2、R3、R4、R5は、それぞれ独立してメチル基、フェニル基であることが好ましく、R6はメチル基、ブチル基、又はフェニル基であることが好ましい。また、前記一般式(1)中のnは2以上の整数であり、好ましくは10以上の整数、より好ましくは30以上の整数である。

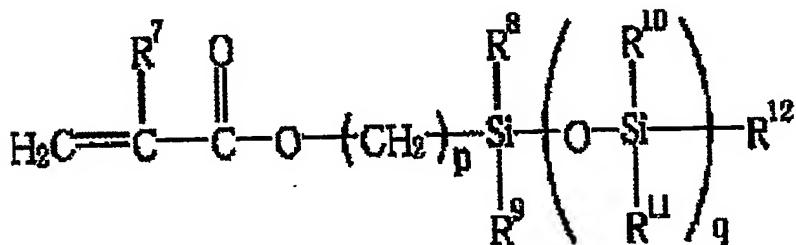
[0037]

また、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン (d) として、一般式 (2)

一般式 2

[0038]

[化2]



[0039]

(式中、R₇は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、及びR₁₂は互いに同一でも異なっていてもよい水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、pは0～10の整数であり、qは2以上の整数である。)

で示される単量体を用いることもできる。

前記一般式(2)において、R₇は水素原子または炭素原子数1～10の炭化水素基であり、好ましくは水素原子、メチル基である。また、前記一般式(2)式のR₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂は互いに同一でも異なっていてもよい。R₈、R₉、R₁₀、R₁₁はそれぞれ独立してメチル基、フェニル基であることが好ましく、R₁₂はメチル基、又はフェニル基であることが好ましい。また前記一般式(2)中のpは0～1の整数であり、好ましくは3である。また、前記一般式(2)中のqは2以上の整数で

あり、好ましくは10以上の整数、より好ましくは30以上の整数である。

【0040】

このような片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)は公知の方法で調製することができるが、市販品を用いることもできる。市販品として、例えば、サイラプレーンFM-0711(数平均分子量1000、チッソ株式会社製)、サイラプレーンFM-0721(数平均分子量5000、チッソ株式会社製)、サイラプレーンFM-0725(数平均分子量10000、チッソ株式会社製)、X-22-174DX(数平均分子量4600、信越化学工業株式会社製)等を挙げることができる。

【0041】

ラジカル重合性単量体(e)：上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

グラフト共重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、その数平均分子量が、約5千～20万、好ましくは約8千～10万範囲である。

グラフト共重合体には、硬化剤を配合することができる。具体的には、メラミン樹脂、イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネートプレポリマーを用いることができる。これらにより水滴滑り性、撥水性、耐汚染性が向上する。

【0042】

(2) フッ素系樹脂

(1) フルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)と必要に応じて該単量体と共に重合可能なその他の不飽和単量体(g)との(共)重合体(具体的には、特開平2-8285号公報で使用される(共)重合体参照)。

【0043】

フルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)；パーフルオロノニルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロメチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロメチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルアミル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレート等のC1～20のパーアリレート、パーフルオロオクチルウンデシル(メタ)アクリレート等のC1～20のパーアリレート、パーフルオロアルキル基を有するパーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

。その他の不飽和単量体(g)は、上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

【0044】

(共)重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。

(3) シリコンフッ素系樹脂

(1) 上記シリコン含有重合性不飽和単量体(a)(上記したものと同様のものが挙げられる。)とフルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)(上記のものが挙げられる。)と必要に応じて該単量体と共に重合可能なその他の不飽和単量体(h)との共重合体(具体的には、特開平2-8284号公報で使用される共重合体参照)。

【0045】

その他の不飽和単量体(h)：上記したその他の不飽和単量体(b)と同じものが挙げられる。

【0046】

共重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。

上記シリコン含有重合性不飽和単量体(a)とフルオロアルキル基含有重合性不飽和単量体(f)との配合割合は、(a)/(b)の重量比で、95/5～5/95、好ましくは90/10～10/90である。

【0047】

(2) ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)、前記片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)、及びラジカル重合反応条件下において、前記のウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)と、二重結合による重合反応以外には反応しないラジカル重合性单量体(e)(前記と同様のものが挙げられる。)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平12-119354号公報に記載のグラフト共重合体参照)。

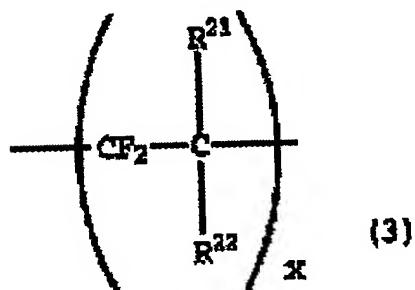
有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)：例えば、水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)とイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体(B-2)とを反応させることによって得ることができる。

【0048】

前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(B-1)は、その構成成分として少なくとも水酸基含有单量体部分とポリフルオロパラフィン部分とを含むものであれば特に限定されるものではないが、例えば、繰り返し単位として、一般式(3)：

【0049】

【化3】

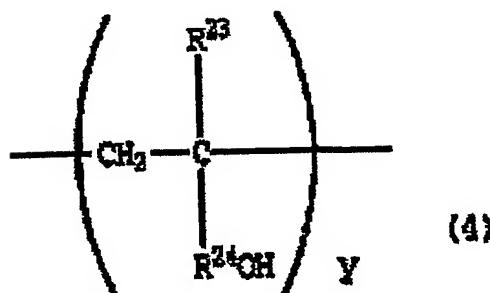


【0050】

[式中、R21及びR22は、各繰り返し単位毎に独立して、かつ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、又は塩素原子)、炭素数1～10のアルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)、炭素数6～8のアリール基(例えば、フェニル基)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数1～10のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基)、あるいはハロゲン原子(例えば、フッ素原子又は塩素原子)1個又は複数個で置換された炭素数6～8のアリール基(例えば、ペニタフルオロフェニル基)であり、xは2以上の整数である]で表される繰り返し単位、及び一般式(4)：

【0051】

【化4】



【0052】

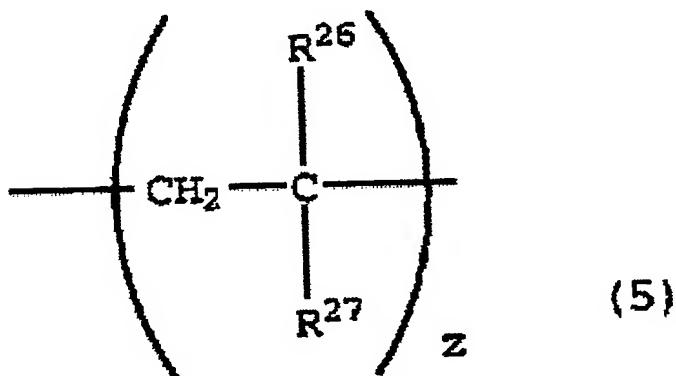
[式中、R23は、繰り返し単位毎に独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）、炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、又はエチル基）、炭素数6～8のアリール基（例えば、フェニル基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数1～10のアルキル基（例えば、ト子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数1～10のアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基）、あるいはハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数6～8のアリール基（例えば、ペンタフルオロフェニル基）であり、R24は、繰り返し単位毎に独立して、OR25a基、CH₂OR25b基、及びCOOR25c基から選択した2価の基であり、R25a、R25b、及びR25cは、炭素数1～10のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、又はヘキサメチレン基）、炭素数6～10のシクロアルキレン基（例えば、シクロヘキシレン基）、炭素数2～10のアルキリデン基（例えば、イソプロピリデン基）、及び炭素数6～10選択した2価の基であり、yは2以上の整数である]で表される繰り返し単位を含むものであることができる。

[0053]

更に、前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）は、その構成成分として場合により、例えば、一般式（5）：

[0054]

〔化5〕



[0055]

[式中、R₂₆は、各繰り返し単位毎に独立して、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、又は塩素原子）、炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、又はエチル基）、炭素数6～10のアリール基（例えば、フェニル基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数1～10のアルキル基（例えれば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基）、あるいはハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数6～10のアリール基（例えば、ペンタフルオロフェニル基）であり、R₂₇は、繰り返し単位毎に独立して、OR_{28a}基又はOCOR_{28b}基であり、R_{28a}及びR_{28b}は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）、炭素数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、又はエチル基）、炭素数6～10のアリール基（例えば、フェニル基）、炭素数6～10のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数1～10のアルキル基（例えれば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、又はトリクロロメチル基）、あるいはハロゲン原子（例えば、フッ素原子又は塩素原子）1個又は複数個で置換された炭素数6～10のアリール基（例えば、ペンタフルオロフェニル基）であり、zは2以上の整数である]で表される繰り返し単位を含むことができる。この一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことにより、有機溶剤に対する溶解性を向上することができる。

【0056】

前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）の水酸基価は、5～250であることが好ましく、10～200であることがより好ましく、20～150であることが更に好ましい。水酸基価が5未満であると、イソシアネート基を有するラジカル重合とが導入量が著しく少なくなるために反応混合物が濁る傾向がある。前記水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）は酸価を有していることもできる。すなわち、遊離カルボン酸基を有していることができる。遊離カルボン酸基を有していると、後述のメラミン、イソシアネートプレポリマー、又はブロック化イソシアネートプレポリマー等の硬化剤と組み合わせて架橋させることができる。

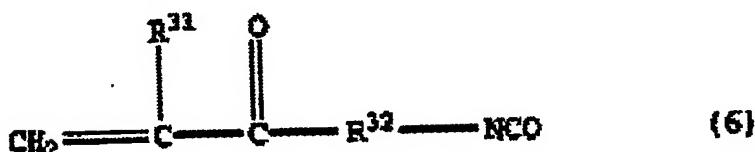
有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）は、公知の方法で調製した化合物を用いることができるが、あるいは市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、ビニルエーテル系フッ素樹脂（ルミフロンLF-100, LF-200, LF-302, LF-400, LF-554, LF-600, LF-986N；旭硝子株式会社製）、アリルエーテル系フッ素樹脂（セフラルコートPX-40, A606X, A202B, CF-803；セントラル硝子株式会社製）、カルボン酸ビニル／アクリル酸エステル系フッ素樹脂（ザフロンFC-110, FC-220, FC-250, FC-275, FC-310, FC-575, XFC-973；東亞合成株式会社製）、又はビニルエーテル／カルボン酸ビニル系フッ素樹脂（フルオネート；大日本インキ化学工業株式会社製）等を挙げることができる。前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）は、単独で使用するか又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0057】

イソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）は、イソシアネート基とラジカル重合性を有する部分とを含む单量体であれば特に限定されるものではないが、イソシアネート基を有し、それ以外の官能基（例えば、水酸基又はポリシロキサン鎖）を有していないラジカル重合体单量体を用いるのが好ましい。好適なイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）としては、例えば一般式（6）：

【0058】

【化6】

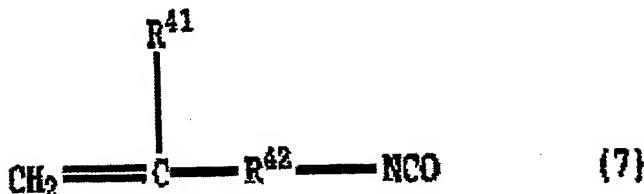


【0059】

[式中、R31は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基）、炭素原子数6～10のアリール基（例えば、フェニル基）、又は炭素又はヘキシル基）、炭素原子数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基であり、R32は酸素原子数3～10の直鎖状又は分岐状の2価炭化水素基、例えば、炭素原子数1～又は炭素原子数1～10の直鎖状又は分岐状の2価炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、又はテトラメチレン基）、炭素原子数2～10のアルキリデン基（例えば、イソプロピリデン基）、又は炭素原子数6～10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、又はキシリレン基）、又は炭素原子数3～10のシクロアルキレン基（例えば、シクロヘキシレン基）である]で表されるラジカル重合性单量体、あるいは一般式（7）：

【0060】

【化7】



【0061】

[式中、R⁴¹は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基、例えば、炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基）、炭素原子数6～10のアリール基（例えば、フェニル基）、又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基であり、R⁴²は酸素原子数1～10のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、又はテトラメチレン基）、炭素原子数2～10のアルキリデン基（例えば、イソプロピリデン基）、又は炭素原子数6～10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、又はキシリレン基）、又は炭素原子数3～10のシクロアルキレン基（例えば、シクロヘキシレン基）である）で表されるラジカル重合性单量体を用いるのが好ましい。]

【0062】

前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）としては、メタクリロイルイソシアネート、2-イソシアナトエチルメタクリレート、又はm-若しくはp-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネートの1種又は2種以上を用いるのが好ましい。

【0063】

前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）と前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）とから前記のラジカル重合性フッ素樹脂（i）を調製する反応では、前記のイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）を、前記の水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）の水酸基1当量あたり、好ましくは0.001モル以上0.1モル未満の量、より好ましくは0.01モル以上0.08モル未満の量で反応させる。このイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）が0.001モル未満であるとグラフト共重合が困難となり、反応混合物が濁り、経時的に二層分離するために好ましくない。また、0.1モル以上であるとグラフト共重合の際にゲル化が起こりやすくなり好ましくない。また、水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（B-1）とイソシアネート基を有するラジカル重合性单量体（B-2）の反応は、無触媒下あるいは触媒存在下、室温～80摄氏度で行うことができる。

【0064】

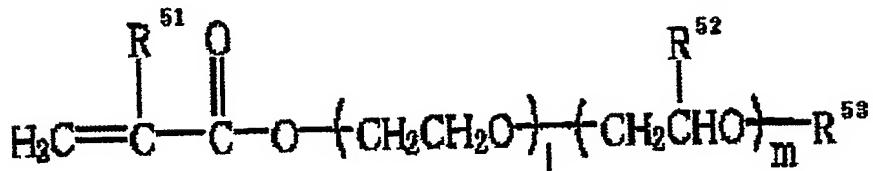
共重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2～70重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4～40重量%、及びその他ラジカル重合性单量体15～94重量%の共重合体が好ましい。

【0065】

(3) ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂（i）（前記と同様のものが挙げられる。）、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン（d）（前記と同様のものが挙げられる。）、片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール（j）、及び成分（i）、（d）、及び（j）以外のラジカル重合性单量体（e）（前記と同様のものが挙げられる。）を共重合してなるグラフト共重合体（具体的には、特開平12-119355号公報に記載のグラフト共重合体参照）。

片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール（j）：下記一般式（8）：

【0066】
【化8】



【0067】

(式中、R51は水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、R52は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、R53は炭素原子数1～10の直鎖状又は分歧状のハロゲン原子で置換されていてもよい炭化水素基であり、Lは1以上の整数であり、mは任意の整数である)で示される片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコールが挙げられる。

前記一般式(8)中のR51の炭素数1～10の炭化水素基は好ましくは水素原子又はメチル基である。また、前記一般式(8)中のR52は好ましくはメチル基である。また、前記一般式(8)中のR53は好ましくはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基)、フェニル基、又はアルキル置換フェニル基である。また、前記一般式(8)中のLは1以上の整数であり、好ましくは2～100の整数である。また、前記一般式(8)中のmは任意の整数であり、好ましくは0～10、より好ましくは0である。

【0068】

このような片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール(j)は公知の方法で調製することができるが、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えばブレンマーPME-100, PME-200, PME-400, PME-4000, 50POEP-800B(日本油脂株式会社製), ライトエステルMC, MTG, 130MA, 041MA(共栄社化学株式会社製), ライトアクリレートBO-A, EC-A, MTG-A, 130A(共栄社化学株式会社製)等を挙げることができる。

【0069】

共重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2～66重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4～40重量%、片末端ラジカル重合性アルコキシポリアルキレングリコール1～25重量%、及びその他ラジカル重合性単量体28～92重量%の共重合体が好ましい。

【0070】

(4) ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂(i)(前記と同様のものが挙げられる。)、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン(d)(前記と同様のものが挙げられる。)、分子内に1個のラジカル重合性二重結合と少なくとも1個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体(f)(前記と同様のものが挙げられる。)、及び成分(i)、(d)、及び(f)以外のラジカル重合性単量体(e)(前記と同様のものが挙げられる。)を共重合してなるグラフト共重合体(具体的には、特開平13-151831号公報に記載のグラフト共重合体参照)。

【0071】

共重合体の数平均分子量は、約4千～20万、好ましくは約8千～7万である。グラフト共重合体は、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合部分を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂2～66重量%、片末端ラジカル重合性ポリシロキサン4～40重量%、分子内に1個のラジカル重合性二重結合と少なくとも1個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性単量体1～50重量%、及びその他のラジカル重合性単量体4～93重量%の共重合体が好ましい。

が使用できる。具体的には、例えば、(1) 炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2、2、3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2、2、5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン、不飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロペニタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、石油ナフサなど、(2) ハロゲン化炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素など、(3) アルコール系溶媒；メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ネオペニチルアルコール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、アリルアルコール、ベニジルアルコール、シクロヘキサノールなど、(4) エーテル系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、メトキシトルエン、ジフェニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、セロソルブ、メチルセロソルブなど、(5) ケトン系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、2-ペニタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンなど、(6) エステル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペニチル、3-メトキシブチルアセテート、2-エチルヘキシリアセテート、酢酸ベンジル、(7) その他；ピリジン、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、2-ピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、二硫化炭素、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド及び(8) 水などが挙げられる。

【0072】

元塗料には、必要に応じて、白色、青色、緑色、黒色、黄色、紫色、赤色やこれらの混合色を有する着色剤、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、防腐剤、擦り傷防止剤、消泡剤、防かび剤、垂れ止め剤、充填剤、有機微粒子、その他添加剤などを含有することができる。

また、元塗料には、針状単結晶体無機物粉体と、従来から公知の撥水顔料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、シリコン樹脂粉末、フッ化グラフト樹脂粉末、疎水性球状シリカ、フルオロカーボン粉末、カーボンブラック粉末などを併用することができる。

また、元塗料で使用される樹脂として、水酸基、カルボキシル基、加水分解性シリル基などの架橋塗膜を形成する官能基をもつ樹脂については、必要に応じて硬化剤として例えばポリイソシアネート、アミノ樹脂、酸無水物、水酸基の場合にはブロック化されてもよいポリイソシアネート、アミノ樹脂、酸無水物、カルボキシル基の場合はポリエポキシドなどが挙げられる。

ブロック化されてもよいポリイソシアネート：ポリイソシアネート化合物としてはフリーのイソシアネート化合物であってもよいし、ブロックされたイソシアネート化合物でもよい。フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、もしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、キシレンジイソシアネート、もしくはイソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネートもしくは4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートの過剰量と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上掲した各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ビウレット体等が挙げられるが、それらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-750、-800、DN-950、-970もしくは15-455」（以上、大日本インキ化学工業（株）製品）、「ディスマジュールL、NHL、もしくはN3390」（西ドイツバイエル社製品）、「タケネートD-102、-202、-110もしくは-123N」（武田薬品工業（株）製品）、「コロネートEH、L、HLもしくは203」（日本ポリウレタン工業（株）製品）又は「デウラネート24A-90CX」（旭化成工業（株）製品）等が挙げられる。ブロックされたイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、上記、フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物をオキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、

マロン酸エステル、メルカプタン等の公知のブロック剤でブロックしたものが挙げられる。これらの代表的な市販品の例としては「バーノックD-550」（大日本インキ化学工業（株）製品）、「タケネートB-815-N」（武田薬品工業（株）製品）、「アディトールVXL-80」（西ドイツ国ヘキスト社製品）又は「コロネット2507」〔（日本ポリウレタン工業（株）製品）等が挙げられる。

【0073】

上記（ブロック化されていてもよい）ポリイソシアネート化合物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90/10～50/50の範囲がよい。

アミノ樹脂：例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、ジシアンジアミドなどとホルムアルデヒドとの縮合又は共縮合によって得られるものがあげられ、さらにこのものを炭素数1～8のアルコール類で変性したものやカルボキシル基含有アミノ樹脂等も使用することができる。これらのアミノ樹脂は、通常、アミノ基1当量に対してホルムアルデヒド約0.5～約2当量をpH調節剤（例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、アミン類）を使用し、アルカリ性又は酸性にてそれ自体既知の方法により反応させることによって製造することができる。

【0074】

上記アミノ樹脂硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で80/20～50/50の範囲がよい。

酸無水物：例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ドデカンニ酸、無水アジピン酸、無水セバシン酸、及びこれらの1種もしくは2種以上のポリ無水物が挙げられる。

【0075】

上記酸無水物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90/10～50/50の範囲がよい。

ポリカルボン酸：例えば、ポリカルボン酸樹脂（アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等）、ポリカルボン酸化合物（例えば、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等）等が挙げられる。

【0076】

上記ポリカルボン酸硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／ポリカルボン酸硬化剤の比率は重量比で80/20～50/50の範囲がよい。

ポリエポキシド：例えば、エポキシ基を含有するラジカル重合性モノマー（例えば、（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート）、グリシジル（メタ）アクリレート等）の単独ラジカル重合体、該モノマーとその他のラジカル重合性モノマー（例えば（メタ）アクリル酸の炭素数1～24のアルキル又はシクロアルキルエステル、スチレン等）との共重合体、エポリードGT300（ダイセル化学工業（株）社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂）、エポリードGT400（ダイセル化学工業（株）社製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂）、EHP-E（ダイセル化学工業（株）社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂）、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、 ϵ -カプロラクタム変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリビニルシクロヘキセンジエポキサイド等]をポリカルボン酸で変性してなるものが挙げられる。

【0077】

上記ポリエポキシド硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90/10～50/50の範囲がよい。

【0078】

また、塗料用樹脂として、加水分解性シラン基を有するもの、例えば、メトキシシラン

、エトキシシランなどは例えば空気中の水分により加水分解してシラノールとなり、このもの同士が縮合することによりシロキサン結合を形成して塗膜が硬化することができる。

【0079】

また、塗料用樹脂として、水酸基を有するものについて、加水分解性シラン基及び／又はヒドロキシシラン基含有化合物を硬化剤として配合して硬化膜を形成することも可能である。

【0080】

この様なシラン化合物としては、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン等のジアルコキシシラン類；トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン等のトリアルコキシシラン類；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシ、2-スチリルエチルトリメトキシシラン等のビニルシラン類； β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のその他のシラン類、これらのシラン化合物の縮合物及びビニルシラン類のラジカル（共）重合体等が含まれる。

【0081】

上記シラン化合物硬化剤の配合割合は、塗膜が硬化し十分な性能を有するように配合すればよいが、水酸基含有樹脂／硬化剤の比率は重量比で90／10～50／50の範囲がよい。

上記した硬化樹脂において、それぞれ硬化系における公知の硬化触媒（例えば、酸触媒、塩基性触媒、塩、金属化合物、金属塩など）など硬化に関する公知の添加剤を必要に応じて配合することができる。

【0082】

本発明塗料において、針状単結晶体無機物粉体の配合割合は、使用される塗料の種類や要求性能などに応じて適宜決めればよいが、塗料の固形分100重量部に対して、通常1～200重量部、好ましくは2～100重量部である。配合割合が1重量部未満になると撥水性の効果が少なく、一方、200重量部を越えると加工性、撥水性などが低下するので好ましくない。

【0083】

本発明撥水性塗膜形成方法は、上記シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体、好ましくは核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状のもの、更にはテトラボット形状を有するものを配合してなる塗料を基材する表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成することを特徴とする。

【0084】

塗装される基材としては、特に制限なしに従来から塗装に使用される基材が使用できる。基材の種類としては、例えば、金属類（鉄、亜鉛、スズ、ステンレス、アルミニウムなど）、メッキ類、無機物（ガラス、コンクリート、モルタル、スレート、瓦、石膏など）、繊維類、紙類、プラスチック類などが挙げられる。また、これらの基材は必要に応じて、これらの基材に適した従来から公知の表面処理、プライマー塗装、中塗り塗装などが施されたものも使用することができる。但し本発明の塗膜はこれらの上塗りとして使用される。

【0085】

また、これらの基材は板状、凸状、凸状、繊維状、ストライプ状などの模様が施されたもの、箱状、パイプ状、角型状などの形状を有することができる。

【0086】

また、これらの基材を用途的に分類すると、例えば、自動車、航空、船舶、電車、建築材（屋根、壁、橋梁など）、電線、電柱、道路関係（ガードレール、交通標識、表示板、信号、トンネル近傍など）、風呂場に適用することができる。

【0087】

塗装膜厚は、種々変えることが出来るが、通常5～500μm、好ましくは10～250μmである。塗布方法はスプレー塗装、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗りおよび浸漬法ナイフコーナー、グラビアコーナー、スクリーン印刷、リバースロールコーナーなどがある。乾燥は室温ないし加熱（たとえば40～270摂氏で10秒～60分）で行うことができる。

【0088】

本発明塗料を使用して形成された撥水性塗膜は、接触角が110度以上、特に140度以上になるものが好ましい。

本発明撥水性塗装物品は、上記シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体、好ましくはテトラポット形状を有する三次元形状を配合してなる上記撥水性塗料を上記基材表面に上塗り塗料として上記の塗装方法で塗装し撥水性塗膜を形成したものである。

【実施例】

【0089】

次に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。実施例中の部は重量部を示す。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0090】

シリコン含有共重合体1の製造例

ブチルアクリレート20g、メチルメタクリレート370g、γ-メタクリロオキシプロピルトリメトキシシラン10g、ビスアゾイソブチロニトリル5g、酢酸ブチル400gを100～110摂氏で6時間反応させて製造した。

【0091】

シリコン含有グラフト共重合体2の製造例

ラジカル重合性アクリル系共重合体（A）の合成

キシレン119部g、酢酸n-ブチル60g、メチルメタクリレート90g、n-ブチルメタクリレート10g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート16g、及びパープチルO₂gを入れ、乾燥窒素雰囲気中で90摂氏まで加熱した後、90摂氏で7時間保持した。同温度で2-イソシアナトエチルメタクリレート0.8gを入れ、70摂氏に加熱した。70摂氏で1時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルにおいてイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和結合を有し、かつ有機溶剤に可溶なる硬化性基含有アクリル系（共）重合体（A）を得た。

合成したラジカル重合性アクリル系共重合体（A）25.0g、キシレン20.4g、酢酸n-ブチル10.2g、メチルメタクリレート15.7g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.9g、FM-0721 1.5g、パープチルO_{0.3}gを入れ、窒素雰囲気中で90摂氏まで加熱した後、90摂氏で2時間保持した。パープチルO_{0.2}gを追加し、更に90摂氏で5時間保持することによって、不揮発分が40%で、数平均分子量が10万であった。

【0092】

フルオロアルキル基含共有重合体1の製造例

2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート20g、メチルメタクリレート315g、スチレン65g、ヘキサフルオロメタキシレン40g、N-ブチルアルコール40g、アゾビスイソブチルバレロニトリル7.5gの配合物を110摂氏で7時間反応させた。

【0093】

シリコンフッ素共重合体1の製造例

2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート20g、γ-メタクリロイルオキシプロ

出証特2004-3115180

ピルトリメトキシシラン100g、メチルメタクリレート315g、スチレン65g、ヘキサフルオロメタキシレン40g、N-ブチルアルコール40g、アゾビスイソブチルバレロニトリル7.5gの配合物を110摂氏で7時間反応させた。

【0094】

シリコンフッ素共重合体2の製造例

製造例において用いられた材料の市販品名を次に示す。 (1) 水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂 (A-1) セフラルコートCF-803 (水酸基価60, 数平均分子量15,000; セントラル硝子株式会社製) ルミフロンLF-600 (水酸基価60, 数平均分子量15,000; 旭硝子株式会社製) ザフロンFC-275 (水酸基価60; 東亜合成株式会社製) (2) 片末端ラジカル重合性ポリシロキサン (B) サイラプレーンFM-0721 (数平均分子量5,000; チン株式会社製) X-22-174DX (数平均分子量4,600; 信越化学工業株式会社製) (3) ラジカル重合開始剤パープチルO (t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート; 日本油脂株式会社製) (4) 硬化剤スマジュールN3200 (ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット型プレポリマー; 住友バイエルウレタン株式会社製)。

【0095】

ラジカル重合性フッ素樹脂(B-I)の合成

機械式攪拌装置、温度計、コンデンサー及び乾燥窒素ガス導入口を備えたガラス製反応器に、セフラルコートCF-803(1554部)、キシレン(233部)、及び2-イソシアナートエチルメタクリレート(6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下で80摂氏に加熱した。80摂氏で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ウレタン結合を介して得た。

合成したラジカル重合性フッ素樹脂(B-I)(26.1部)、キシレン(19.5部)、酢酸n-ブチル(16.3部)、メチルメタクリレート(6部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1.8部)、FM-0721(5.2部)、及びパープチルO(0.1部)を入れ、窒素雰囲気中で90摂氏まで加熱した後、90摂氏で2時間保持した。パープチルO(0.1部)を追加し、更に90摂氏で5時間保持することによって、不揮発分が35%で、重量平均分子量が171,000である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

【0096】

シリコンフッ素共重合体3の製造例ラジカル重合性フッ素樹脂(B-2)の合成

セフラルコートCF-803(1554部)、キシレン(233部)、2-イソシアナートエチルメタクリレート(6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下80摂氏に加熱した。80摂氏で2時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、ラジカル重合性フッ素樹脂(B-2)を得た。

合成したラジカル重合性フッ素樹脂(A-I)(26.7部)、キシレン(14.2部)、酢酸n-ブチル(13.7部)、メチルメタクリレート(9部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1.8部)、FM-0721(1.3部)、PME-400(1.3部)、パープチルO(0.1部)を入れ、窒素雰囲気中で90摂氏まで加熱した後、90摂氏で2時間保持した。パープチルO(0.1部)を追加し、更に90摂氏で5時間保持することによって、不揮発分が40%で、重量平均分子量が146000である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

【0097】

シリコンフッ素共重合体4の製造例

用いられた材料の市販品名を次に示す。 (1) 水酸基を有する有機溶剤可溶性フッ素樹脂 (B-3) セフラルコートCF-803 (水酸基価60、数平均分子量15,000; セントラル硝子社製) ルミフロンLF-600 (水酸基価60、数平均分子量15,000)

; 旭硝子社製) (2) 片末端ラジカル重合性ポリシロキサン (B) サイラプレーン FM-0721 (数平均分子量 5,000; チッソ社製) (3) 分子内に 1 個のラジカル重合性二重結合と少なくとも 1 個のフルオロアルキル基を有するラジカル重合性单量体 (C) ライトエステル FM-108 (ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート; 共栄社化学社製) (4) ラジカル重合開始剤パープチルO (t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート; 日本油脂社製) (5) 硬化型アクリル樹脂デスマフェン A160 (水酸基価 90; 住友バイエルウレタン社製)。

ラジカル重合性フッ素樹脂 (B) の合成

セフラルコート CF-803 (1554部)、キシレン (233部)、2-イソシアナトエチルメタクリレート (6.3部)を入れ、乾燥窒素雰囲気下 80 摂氏に加熱した。80 摂氏で 2 時間反応し、サンプリング物の赤外吸収スペクトルによりイソシアネートの吸収が消失したことを確認した後、反応混合物を取り出し、不揮発分が 50% のラジカル重合性フッ素樹脂 (B) を得た。

【0098】

合成したラジカル重合性フッ素樹脂 (B) (36.2部)、メチルメタクリレート (111.6部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (4.9部)、FM-0721 (10.5部)、FM-108 (7.7部)、メタクリル酸 (0.4部)、キシレン (1.5部)、酢酸n-ブチル (60.2部)、パープチルO (0.3部)を入れ、窒素雰囲気中で 90 摂氏まで加熱した後、90 摂氏で 2 時間保持した。パープチルO (0.1部) を追加し、更に 90 摂氏で 5 時間保持することによって、不揮発分が 40% で、数平均分子量が 168000 である目的とするグラフト共重合体の溶液を得た。

【0099】

実施例 1

上記で得られたシリコン含有共重合体 1 の 100 部 (固体分) をデスパーで攪拌しながら針状単結晶体無機物粉体 (パナテトラ) を使用した。パナソニック社製商標名、酸化亜鉛ウイスカ、形状テトラポット状、針状短纖維長 2~50 μm、針状短纖維径 (平均) 0.2~3.0 μm、比重 5.78) (このものの拡大 3 次元拡大図を図 1 に示す。) の配合割合を 10g、50g、100g 3 段階変化させて添加して実施例 1 の a、b、c 塗料を製造した。

【0100】

得られた 3 種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に 30 μm になるようにスプレー塗装し、次いで 100 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表 1 に示す。

実施例 2

上記で得られたシリコン含有グラフト共重合体 2 の 100 部 (固体分) をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10g、50g、100g 3 段階変化させて添加し、次いでイソホロンジイソシアネート 10 部を配合して実施例 2 の塗料 a、b、c を製造した。

【0101】

得られた 3 種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が 80 μm になるように塗装し、次いで 100 摂氏で 30 分間加熱して硬化させて塗膜を形成した。塗膜性能結果を表 1 に示す。

実施例 3

上記で得られたシリコンフッ素共重合体 1 の 100 部 (固体分) をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10g、50g、100g 3 段階変化させて添加して実施例 3 の a、b、c 塗料を製造した。

【0102】

得られた 3 種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に 30 μm になるようにスプレー塗装し、次いで 100 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表 1 に示す。

実施例 4

上記で得られたシリコンフッ素共重合体 2 の 100 部（固形分）をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10 g、50 g、100 g 3 段階変化させて添加し、次いで ε-カプロラクタムブロック化イソホロンジイソシアネート 20 部を配合して実施例 4 の塗料 a、b、c を製造した。

【0103】

得られた 3 種類の塗料を用いてアルミニウム板表面に 30 μm になるようにスプレー塗装し、次いで 150 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。
塗膜性能結果を表 1 に示す。

実施例 5

上記で得られたシリコンフッ素共重合体 3 の 100 部（固形分）をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10 g、50 g、100 g 3 段階変化させて添加し、次いでヘキサメトキシメラミン樹脂（サイメル 300、三井サイアナミド社製）20 部を配合して実施例 5 の塗料 a、b、c を製造した。

【0104】

得られた 3 種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に 30 μm になるようにスプレー塗装し、次いで 150 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。
塗膜性能結果を表 1 に示す。

実施例 6

上記で得られたシリコンフッ素共重合体 4 の 100 部（固形分）をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10 g、50 g、100 g 3 段階変化させて添加し、次いで硬化剤コロネット HX（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型プレポリマー；日本ポリウレタン社製）30 部を配合して実施例 6 の塗料 a、b、c を製造した。

【0105】

得られた 3 種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に 30 μm になるようにスプレー塗装し、次いで 170 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。
塗膜性能結果を表 1 に示す。

比較例 1

レタン PG-80 メタリック（関西ペイント株式会社製、商品名、イソシアネート硬化型アクリル樹脂塗料）100 部（固形分）をデスパーで攪拌しながら実施例 1 と同様の針状単結晶体無機物粉体 10 g、50 g、100 g 3 段階変化させて添加し、比較例 1 の塗料 a、b、c を製造した。

【0106】

得られた 3 種類の塗料を用いてリン酸亜鉛処理鋼板表面に 30 μm になるように塗装し、次いで 100 摂氏で 30 分間焼付けて塗膜を得た。

塗膜性能結果を表 2 に示す。

また、表 1 及び 2 に記載の試験方法は次の通りである。

初期における水との接触角：20 摂氏にて塗膜表面上に 0.03 c.c の脱イオン水の水滴を形成し、水滴の接触角を協和化学（株）製、コンタクタングルメーター-DCCA 型にて測定した。○：接触角 140° 以上のもの、△：接触角 90° ~ 130° のもの、×：90° 未満のもの

暴露後における水との接触角：3 ヶ月暴露を行った後、上記と同様の方法で接触角を測定した。

塗膜外観変化：3 ヶ月暴露を行った後、初期の塗膜外観と比較した。○：変化がないもの、△：光沢が変化して劣るもの、×：ヒビワレ、チョーキング、変色などの塗膜劣化を感じ著しく劣るもの

表 1

【0107】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6
塗料種類	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c
初期におけ る水との接 触角	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
暴露後におけ る水との接 触角	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
塗膜外観変化	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

【0108】

表2

【0109】

【表2】

比較例	1		
塗料種類	a	b	c
初期における水との接觸角	×	×	×
暴露後における水との接觸角	×	×	×
塗膜外観変化	○	○	○

【産業上の利用可能性】

【0110】

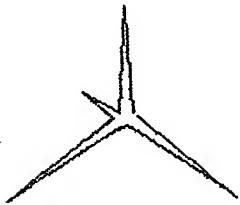
本発明の樹脂被覆粉末材料は、撥水性、防汚性、防曇性、着水防止などを目的とする表面を形成する塗膜、成型物などの材料として適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図1】実施例で使用した針状単結晶体無機物粉体の3次元拡大概略図を示す。

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】

撥水性に優れた塗膜を提供する。

【解決手段】

シリコン系樹脂塗料及び／又はフッ素系樹脂塗料に針状単結晶体無機物粉体を配合してなり、酸化亜鉛の針状単結晶無機物粉体であり、核部から異なる3方向以上に伸びた針状結晶部を有する三次元形状である針状単結晶体無機物粉体を配合してなる塗料、この塗料を基材表面に上塗り塗料として塗装し撥水性塗膜を形成する撥水性塗膜形成方法及び撥水性塗膜形成方法により形成された上塗り撥水性塗膜を有する撥水性塗装物品。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-380369
受付番号	50301857833
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月10日

特願 2003-380369

出願人履歴情報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏名 関西ペイント株式会社